

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-107932**

(43)Date of publication of application : **10.04.2002**

(51)Int.Cl. **G03F 7/038**

C08K 5/00

C08L 83/08

G03F 7/004

G03F 7/075

H01L 21/027

(21)Application number : **2000-303204**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing :

03.10.2000

(72)Inventor : **TAMURA
KAZUTAKA**

(54) **RADIATION SENSITIVE COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high sensitivity radiation sensitive composition having such a resolution as to enable very fine patterning.

SOLUTION: The radiation sensitive composition contains a siloxane polymer having a fluorine-containing substituent and an acid generating agent which generates an acid when irradiated with radiation or the radiation sensitive composition contains a siloxane polymer having a fluorine-containing substituent and a base generating agent which generates a base when irradiated with a radiation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107932

(P2002-107932A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/08		C 0 8 L 83/08	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
			5 0 3 B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-303204 (P2000-303204)

(22) 出願日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田村 一貴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム (参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD01

BE00 BE07 BE10 BF07 BF30

CC20 FA12 FA17

4J002 CP081 EB116 EB126 EN006

EN136 EQ016 ER006 ES006

EU136 EU186 EV216 EV246

EV266 EV296 FD206

(54) 【発明の名称】 感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】非常に微細なパターン加工が可能な解像度を持ち、高感度な感放射線性組成物を得る。

【解決手段】フッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマーおよび放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性組成物であり、またはフッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマーおよび放射線の照射によって塩基を発生する塩基発生剤を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマーおよび放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

【請求項2】 フッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマーおよび放射線の照射によって塩基を発生する塩基発生剤を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

【請求項3】 波長157nmの光に対する該感放射線性組成物の薄膜の透過率が膜厚100nmあたり40%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の感放射線性組成物。

【請求項4】 該シロキサンポリマーがシルセスキオキサンポリマーであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体集積回路、リソグラフィー用マスクなどの製造に用いられる感放射線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体回路、リソグラフィー用マスクの製造などの分野では、集積度の向上に伴って、パターンの微細化が進んでいる。これを実現するためにレジスト材料としてさらに高解像度のものが要求されるようになってきており、非常に微細なパターンが高感度で加工できることが必要となってきた。さらに、従来のような比較的長波長の光源を用いるリソグラフィーでは、このような微細な加工を行うことは困難であり、より波長の短い真空紫外線、X線や電子線を用いたリソグラフィーが検討されており、このような光源に対応したレジストが求められている。

【0003】 従来から紫外線を光源としたリソグラフィーに用いられる、高感度、高解像度な公知のレジスト材料として、化学増幅型のレジストが盛んに検討されている。化学増幅型のレジストは光酸発生剤の作用によって露光部に酸が発生し、この酸の触媒作用によって露光部の溶解性が変化する機構を持つレジストである。従来、このような化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、 α -ブチルエステル基や α -ブトキシカルボニル基でアルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を保護した樹脂、シリル基で同様に保護した樹脂、ケタール基で同様に保護した樹脂、アセタール基で同様に保護した樹脂、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂等を使用したレジストが知られている。

【0004】 また、特開平6-273936号公報にはシロキサンポリマーを用いたパターン形成方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のレジストで用いられているスチレン系、アクリル系やシロキサン系のポリマーでは波長の短い真空紫外線に対する吸収が大き過ぎて、微細なパターンを形成することはできなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで発明者らは、フッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマーが真空紫外線に対して高い透過率を持ち、レジスト材料として高い性能を示すことを見だし、本発明に至った。

【0007】 すなわち本発明の一つの形態は、フッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマーおよび放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性組成物であり、本発明のもう一つの形態はフッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマーおよび放射線の照射によって塩基を発生する塩基発生剤を含有することを特徴とする感放射線性組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の感放射線性組成物に用いられるシロキサンポリマーはフッ素を含有する置換基を持っていれば良く、通例一般式(1)で表されるシラン化合物を加水分解および縮合重合させることによって得ることができる。

【0009】 $[R_f x R_y Si A_{(4-x-y)}] \quad (1)$

(ただし、 R_f はフッ素を含む一価の有機基、 R は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはそれらの置換体を表し、 A は加水分解性基を表す。複数の R_f または R がある場合、それぞれ同一でも異なっても良い。また、 X は1~3の整数、 Y は0~2の整数、 $X+Y \leq 3$ である。)

【0010】 また、一般式(2)で表されるシラン化合物を一般式(1)と共に加水分解および縮合重合を行って得られる共重合体がさらに好ましく用いられる。

【0011】 $[R_z Si A_{(4-z)}] \quad (2)$

(ただし、 R は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはそれらの置換体を表し、 A は加水分解性基を表す。複数の R がある場合、それぞれ同一でも異なっても良い。また、 Z は0~3の整数である。)

【0012】 一般式(1)中の R_f の具体的な例としては、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシル基、ウンデカフルオロ-1,1-ジヒドロヘキシル基、ウンデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロヘプチル基、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロ

クロロシラン、ペンタフルオロフェニルメチルジクロロシラン、ペンタフルオロフェニルトリクロロシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルメチルジメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、4-フルオロフェニルトリクロロシラン、4-フルオロフェニルトリメトキシシラン、3,5-ジフルオロフェニルトリクロロシラン、3,5-ジフルオロフェニルトリメトキシシラン、2,4,6-トリフルオロフェニルトリクロロシラン、2,4,6-トリフルオロフェニルトリメトキシシラン、2,3,4-トリフルオロベンジルトリクロロシラン、2,3,4-トリフルオロベンジルトリメトキシシラン、ペンタフルオロベンジルトリクロロシラン、ペンタフルオロベンジルトリメトキシシラン、2,3,4-トリフルオロフェネチルトリクロロシラン、2,3,4-トリフルオロフェネチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェネチルトリクロロシラン、ペンタフルオロフェネチルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルジメチルクロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジクロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、ビス(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジクロロシラン、トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)クロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルジメチルエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ビス(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジエトキシシラン、トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)エトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルジフェニルエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルフェニルジエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルフェニルクロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルフェニルエトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシルトリクロロシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシルメチルジエトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシルトリエトキシシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリクロロシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルジメチルクロロシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルメチルジクロロシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルジメチルメトキシシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン、3-(ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリクロロシラン、3-(ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリエトキシシランなどを挙げることができるが

これらに限定されない。これらのシラン化合物を単独で用いても、二種以上混合して用いても良い。

【0015】一般式(2)で表される化合物の具体的な例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、フェニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらのシラン化合物を単独で用いても、二種以上混合して用いても良い。

【0016】これらのシラン化合物に水を加え、加水分解および部分縮合させることにより、シロキサンポリマーが得られる。用いる水はイオン交換水が好ましく、その量はシラン化合物1モルに対して、1~4倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

【0017】シロキサンポリマーを得るための反応は無溶媒でも良いが、通常は溶媒中で行なわれる。溶媒としては、有機溶媒が好ましく、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、ノルマルブタノールなどを好ましく用いることができる。溶媒の量は任意に選択可能であるが、シラン化合物1重量部に対して、0.1~3.0倍重量部の範囲で用いるのが好ましい。また、このとき、酸あるいは塩基触媒を用いることができるが、酸触媒が好ましい。具体例として、塩酸、硫酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸などのほか、イオン交換樹脂などの固体酸も挙げられる。

【0018】また、反応温度は、反応系の凝固点から沸点の範囲で通常選択されるが、高分子量のシロキサンポリマーを得るには、還流下で1~100時間行なうのが好ましい。そのほかシロキサンポリマーの重合度を上げるために、加熱もしくは塩基触媒の添加を行うことも可能である。

【0019】パターン加工性の観点からは、シロキサンポリマーをアルカリ可溶性とするのが好ましい。シロキサンポリマーをアルカリ可溶性とすることを目的とする場合には、重合度を上げ過ぎることは、ヒドロキシシリル基の数が不十分となり、アルカリに対する溶解性が低下してしまうため、注意が必要である。また、塗布性、

保存安定性の向上のために、反応溶液から水および触媒を除去することが好ましい。除去する方法としては特に限定されないが、例えば、イオン交換樹脂、イオン交換繊維、モレキュラーシーブなどの吸着剤および乾燥剤を用いて行うことができるが、好ましくは、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテルなどの疎水性有機溶剤を用いて該反応溶液からシロキサンポリマーを抽出し、その有機層を水洗する方法である。

【0020】一般式(1)、一般式(2)で表されるシラン化合物を重合して得られるシロキサンポリマーのうち、シルセスキオキサンポリマーが特に好ましく用いられる。シルセスキオキサンポリマーはアルカリ可溶性のものを得やすく、また、ガラス転移点が高いので、高感度で高解像度のレジストを得ることができる。シルセスキオキサンポリマーは一般式(1)、一般式(2)で表されるシラン化合物のうち、加水分解性基Aを3個含む化合物を用いることによって得ることができる。

【0021】一般式(1)と一般式(2)で表される化合物を混合して重合する場合、一般式(1)の好ましいモル分率としては0.5モル%~80モル%、より好ましくは2モル%~60モル%、さらに好ましくは5モル%~50モル%である。一般式(1)で表される化合物の量が少なすぎるとレジスト膜の光に対する透過率が低下する。

【0022】本発明の感放射線性組成物には放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤または放射線の照射によって塩基を発生する塩基発生剤が含まれている。

【0023】本発明における酸発生剤としては公知のものをいずれも好ましく用いることができる。酸発生剤の具体的な例としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などを挙げることができる。

【0024】オニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキシニウム塩などを挙げることができる。好ましいオニウム塩としてはジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0025】ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジ

ン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどを挙げることができる。

【0026】ジアゾケトン化合物の具体的な例としては、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2,2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエステルなどを挙げることができる。

【0027】ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0028】スルホン化合物の具体的な例としては、β-ケトスルホン化合物、β-スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0029】スルホン酸エステル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾイントシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、2-ニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジルトシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジルー9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどを挙げることができる。

【0030】スルホンイミド化合物の具体的な例としてはN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリ

フルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシ
 シルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ) スクシ
 ニイミド、N-(カンファスルホニルオキシ) フタルイ
 ミド、N-(カンファスルホニルオキシ) ジフェニルマ
 レイミド、N-(カンファスルホニルオキシ) ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ
 シルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)-7-
 オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2,
 3-ジカルボキシシルイミド、N-(カンファスルホニ
 ルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オ
 キシ-2, 3-ジカルボキシシルイミド、N-(カンファ
 スルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシシルイミド、N
 -(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) スクシニイ
 ミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) フ
 タルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキ
 シ) ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニル
 スルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5
 -エン-2, 3-ジカルボキシシルイミド、N-(4-メ
 チルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ
 シルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキ
 シ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ
 -2, 3-ジカルボキシシルイミド、N-(4-メチルフ
 ェニルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシシルイミ
 ド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル
 オキシ) スクシニイミド、N-(2-トリフルオロメチ
 ルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2
 -トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフ
 ェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェ
 ニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
 -5-エン-2, 3-ジカルボキシシルイミド、N-(2
 -トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7
 -オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-
 2, 3-ジカルボキシシルイミド、N-(2-トリフルオ
 ロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボ
 キシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスル
 ホニルオキシ) ナフチルジカルボキシシルイミド、N
 -(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシニイ
 ミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)
 フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニル
 オキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフ
 ェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-5-エン-2, 3-ジカルボキシシルイミド、N
 -(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキ
 サビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-
 ジカルボキシシルイミド、N-(4-フルオロフェニル
 スルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-
 5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシシルイミド、N
 -(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルジ

カルボキシシルイミド等を挙げることができる。

【0031】本発明における塩基発生剤としては公知の
 ものをいずれも好ましく用いることができる。コバルト
 など遷移金属錯体、オルトニトロベンジルカルバメート
 類、 α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジルカル
 バメート類、アシルオキシイミノ類などを例示するこ
 とができる。放射線照射により発生する塩基の種類とし
 ては有機、無機の塩基のいずれの場合も好ましく用いる
 ことができるが、放射線照射による発生効率、シロキサ
 ンポリマーのポリマー化における触媒効果、シロキサ
 ンポリマー溶液への溶解性などの点から有機アミン類が特
 に好ましい。発生する有機アミン類の種類としては脂肪
 族、芳香族のいずれでも良く、また、1官能でも多官能
 でも良い。紫外線照射により発生するアミン類の具体例
 としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、
 プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シク
 ロヘキシルアミン、デシルアミン、セチルアミン、ヒド
 ラジン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジア
 ミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン、フ
 ェニレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェ
 ニルメタン、ヘキサメチルトetraミン、ピペリジン、ピ
 ペラジンなどを列記することができる。

【0032】好ましい塩基発生剤の具体例としては、ブ
 ロモペンタアンモニアコバルト過塩素酸塩、ブロモペン
 タメチルアミンコバルト過塩素酸塩、ブロモペンタプロ
 ピルアミンコバルト過塩素酸塩、ヘキサアンモニアコバ
 ルト過塩素酸塩、ヘキサメチルアミンコバルト過塩素酸
 塩、ヘキサプロピルアミンコバルト過塩素酸塩などの遷
 移金属錯体、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カル
 ボニル] メチルアミン、[[(2-ニトロベンジル) オ
 キシ] カルボニル] プロピルアミン、[[(2-ニトロ
 ベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、
 [[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シク
 ロヘキシルアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキ
 シ] カルボニル] アニリン、[[(2-ニトロベンジ
 ル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、ビス[[(2-
 ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレン
 ジアミン、ビス[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カ
 ルボニル] フェニレンジアミン、ビス[[(2-ニトロ
 ベンジル) オキシ] カルボニル] トルエンジアミン、ビ
 ス[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ジ
 アミノジフェニルメタン、ビス[[(2-ニトロベンジ
 ル) オキシ] カルボニル] ピペラジン、[[(2, 6-
 ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミ
 ン、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボ
 ニル] プロピルアミン、[[(2, 6-ジニトロベンジ
 ル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(2,
 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘ
 キシルアミン、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキ
 シ] カルボニル] アニリン、[[(2, 6-ジニトロベ

ンジル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、ビス
 [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、ビス [[(2, 6-ジニ
 トロベンジル) オキシ] カルボニル] フェニレンジアミ
 ン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カ
 ルボニル] トルエンジアミン、ビス [[(2, 6-ジニ
 トロベンジル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニ
 ルメタン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキ
 シ] カルボニル] ピペラジンなどのオルトニトロベンジ
 ルカルバメート類、[[(α, α-ジメチル-3, 5-
 ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミ
 ン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベン
 ジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、
 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジ
 ル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(α,
 α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ]
 カルボニル] シクロヘキシルアミン、[[(α, α-ジ
 メチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボ
 ニル] アニリン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジ
 メトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、
 ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベン
 ジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、
 ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベン
 ジル) オキシ] カルボニル] フェニレンジアミン、ビス
 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジ
 ル) オキシ] カルボニル] トルエンジアミン、ビス
 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジ
 ル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニルメタン、
 ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベン
 ジル) オキシ] カルボニル] ピペラジンなどのα, α-
 ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジルカルバメート
 類、プロピオニルアセトフェノンオキシム、プロピオニ
 ルベンゾフェノンオキシム、プロピオニルアセトンオキ
 シム、ブチリルアセトフェノンオキシム、ブチリルベン
 ゴフェノンオキシム、ブチリルアセトンオキシム、アジ
 ポイルアセトフェノンオキシム、アジポイルベンゾフェ
 ノンオキシム、アジポイルアセトンオキシム、アクロイ
 ルアセトフェノンオキシム、アクロイルベンゾフェノン
 オキシム、アクロイルアセトンオキシムなどのアシルオ
 キシイミノ類などを挙げることができるが、これらに限
 定されない。

【0033】上記の紫外線塩基発生剤の中でも特に好ま
 しいものとしては、[[(2-ニトロベンジル) オキ
 シ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス [[(2-
 ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレ
 ンジアミン、ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジ
 メトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレ
 ンジアミンがあげられる。

【0034】これらの塩基発生剤または酸発生剤は単独
 あるいは2種以上を混合して用いることができる。塩基

発生剤または酸発生剤の添加量は通例ポリマーに対して
 0.001~50重量%であり、より好ましくは0.0
 1~15重量%、さらに好ましくは0.1重量%~10
 重量%である。

【0035】本発明の組成物には必要に応じて増感剤を
 添加することもできる。増感剤としては、ミヒラーケト
 ン、N-フェニルグリシン、N-フェニルジエタノール
 アミンなどの芳香族アミン、アジドアントラキノン、ア
 ジドベンザルアセトフェノンなどの芳香族モノアジド、
 3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)
 など一般に光硬化性樹脂に使用されるようなもの、その他電子写真の電荷移動剤として使用されるものであ
 れば、好ましく使用できる。増感剤を用いる場合、シロキ
 サンポリマーに対して0.1~5重量%の範囲で添加す
 るのが好ましい。この範囲を外れると、感光性が低下し
 たり、ポリマーの機械特性が低下したりするので注意を
 要する。

【0036】本発明の感放射線性組成物には増感剤の他
 にも、必要に応じて、安定剤、消泡剤、酸拡散抑制剤な
 どの添加剤を加えることもできる。

【0037】本発明の感放射線性組成物は上記の成分を
 溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量とし
 ては特に限定されないが、固形分が0.5~35重量%
 となるように調整されるのが好ましい。好ましく用いら
 れる溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミ
 ル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチ
 ル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、β-
 イソブチル酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチ
 ル、3-エトキシプロピオン酸エチル、γ-ブチロラク
 トン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソ
 ルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロ
 ソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチ
 ルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロ
 ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロ
 ピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の
 プロピレングリコールエステル類、1,2-ジメトキシ
 エタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラ
 ン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケト
 ン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケト
 ン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、ジ
 メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチ
 ルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなど
 の非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒、またはこれ
 らの複合溶媒が挙げられる。

【0038】本発明の感放射線性組成物から得られる薄
 膜の、波長157nmにおける透過率が膜厚100nm
 あたり40%以上である組成物が特に好適に用いられ
 る。さらに、透過率50%以上のものがより好適に用い
 られる。波長157nmにおける透過率は、感放射線性
 組成物をスピンコーターでフッ化カルシウム基板上に塗

布し、90℃で2分間ホットプレートで加熱した後、真空紫外分光高度計で測定することができる。

【0039】本発明の感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通例、0.2 μm～2 μmの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線等の放射線を用いてパターン露光する。特に真空紫外線を用いたパターン露光に好適に用いられる。露光後に加熱することによって、露光時に発生した塩基、または酸の作用で高分子量化し、未露光部より難溶化することによってパターン形成が可能となる。露光後の加熱は50℃～150℃の温度範囲で、30秒～30分間行うのが好ましい。

【0040】本発明の感放射線性組成物の現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液が挙げられる。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0042】実施例1

3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン13.7 g、メチルトリメトキシシラン42.6 g、水20.3 gをメチルイソブチルケトン中でリン酸を触媒として反応させ、溶媒を留去してポリマーを得た。得られたポリマー5 g、ベンゾイントシレート100 mgをプロピレングリコールモノメチルエーテル95 gに溶解し、レジスト組成物を得た。このレジスト組成物をフッ化カルシウム基板上にキャストして得られる薄膜の100 nmあたりの透過率は波長157 nmにおいて45%であった。このレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピコーターで塗布し、110℃のホットプレートで1分加熱して厚さ200 nmのレジスト膜を得た。マスクを介してF2エキシマレーザー光を照射し、110℃のホットプレートで5分間加熱し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%水溶液で現像して微細パターンを得た。50 mJの露光量で、0.2 μmのパターンが得られた。

【0043】実施例2

ベンゾイントシレートの代わりに[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミンを用いる以外は実施例1と同様にして評価を行った。50 mJの露光量で、0.2 μmのパターンが得られた。

【0044】実施例3

トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン7.5 g、メチルトリメトキシシラン3

0.7 g、フェニルトリメトキシシラン9.9 g、水15.7 gをメチルイソブチルケトン中でリン酸を触媒として反応させ、溶媒を留去してポリマーを得た。得られたポリマー5 g、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン100 mgをプロピレングリコールモノメチルエーテル95 gに溶解し、レジスト組成物を得た。このレジスト組成物をフッ化カルシウム基板上にキャストして得られる薄膜の100 nmあたりの透過率は波長157 nmにおいて55%であった。このレジスト組成物を用いて実施例1と同様にして塗布、露光、現像を行い、微細パターンを得た。30 mJの露光量で、0.2 μmのパターンが得られた。

【0045】実施例4

3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン13.7 g、メチルトリメトキシシラン21.3 g、ジメチルジメトキシシラン18.8 g、水17.4 gをメチルイソブチルケトン中でリン酸を触媒として反応させ、溶媒を留去してポリマーを得た。得られたポリマー5 g、ベンゾイントシレート100 mgをプロピレングリコールモノメチルエーテル95 gに溶解し、レジスト組成物を得た。このレジスト組成物をフッ化カルシウム基板上にキャストして得られる薄膜の100 nmあたりの透過率は波長157 nmにおいて42%であった。このレジスト組成物を用いて、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの代わりにメチルイソブチルケトンで現像した以外は実施例1と同様にして微細パターンを得た。60 mJの露光量で、0.3 μmのパターンが得られた。

【0046】実施例5

3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン2.7 g、メチルトリメトキシシラン42.6 g、水17.6 gをメチルイソブチルケトン中でリン酸を触媒として反応させ、溶媒を留去してポリマーを得た。得られたポリマー5 g、トリフェニルスルホニウムトリプレート100 mgをプロピレングリコールモノメチルエーテル95 gに溶解し、レジスト組成物を得た。このレジスト組成物をフッ化カルシウム基板上にキャストして得られる薄膜の100 nmあたりの透過率は波長157 nmにおいて36%であった。このレジスト組成物を用いて実施例1と同様にして塗布、露光、現像を行い、微細パターンを得た。80 mJの露光量で、0.2 μmのパターンが得られた。

【0047】比較例1

メチルトリメトキシシラン42.6 g、水16.8 gをメチルイソブチルケトン中でリン酸を触媒として反応させ、溶媒を留去してポリマーを得た。得られたポリマー5 g、ベンゾイントシレート100 mgをプロピレングリコールモノメチルエーテル95 gに溶解し、レジスト組成物を得た。このレジスト組成物をフッ化カルシウム基板上にキャストして得られる薄膜の100 nmあたりの透過率は波長157 nmにおいて30%であった。こ

のレジスト組成物を用いて実施例 1 と同様にして塗布、露光、現像を行い、微細パターンを得た。1 5 0 m J の露光量で、0. 5 μ m のパターンが得られたに過ぎなかった。

【0 0 4 8】比較例 2

ベンゾイントシレート代わりに [(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミンを用いる以外は比較例 1 と同様にして評価を行った。1 5 0 m J の

露光量で、0. 5 μ m のパターンが得られたに過ぎなかった。

【0 0 4 9】

【発明の効果】本発明の感放射線性組成物は、上述のようにフッ素を含有する置換基を有するシロキサンポリマー含む感放射線性組成物を用いることによって、高解像度でかつ高感度の組成物を得ることが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 3 F 7/075

5 1 1

G 0 3 F 7/075

5 1 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R